

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] In order to form the fission reactor or oxidation silicon film to which the reactant gas supply pipe for dichloro silane gas and ammonia gas was connected through the bulb, respectively in order to form a silicon nitride film In the fission reactor to which the supply pipe of the reactant gas of tetra-ethoxy silane gas was connected through the bulb And when an inert gas supply pipe is connected to a fission reactor through a bulb, the whole supply pipe system is closed. When exhausting to a vacuum, reactant gas from a reactant gas supply pipe The formation approach of the thin film by the vapor growth characterized by supplying inert gas from an inert gas supply pipe when always supplying the inert gas concerned from a reactant gas supply pipe except for the case where it supplies and supplying the material gas for thin films to an inert gas supply pipe at least [claim 2] The formation approach of the thin film according to claim 1 characterized by said formation thin film being reduced pressure vapor growth

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[Objects of the Invention]

(Field of the Invention)

It carries out suitable [ of this invention ] to the vapor growth under reduced pressure, especially concerning the formation approach of the thin film by vapor growth.

(Prior art)

It is common to maintain and supply a predetermined ingredient gas to the temperature ambient atmosphere of a request of the processed semi-conductor substrate arranged in a fission reactor continuously at a vapor growth process, and to form a thin film. Here, Fig. 1 explains the outline of the reaction section of the vertical mold reduced pressure vapor growth equipment which has arranged the furnace body to the vertical, i.e., a perpendicular direction. The ingredient gas supply line 2, the inert gas supply pipe 3 for an atmospheric-air return, and the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention are introduced into the lower part of the vertical mold fission reactor 1 from the outside, and the boat (Boat) 5 made from a quartz which fixes and arranges two or more processed semi-conductor substrates 6 is further installed in a fission reactor 1. The boat 5 made from a quartz is supported by the cradle 8 in a fission reactor 1, and it is considered further again so that a heater (Heater) 7 may be arranged on the periphery of a fission reactor 1 as a source of heating and it can hold to predetermined temperature.

Usually, in the process which supplies a gas required for desired film generation to a fission reactor 1 by the ingredient gas supply line 2, the supply pipe linked to the other fission reactor (not shown) has piping structure which is not used. Moreover, the duty which permutes the inside of a fission reactor 1 other than the aforementioned purpose by inert gas has also achieved the inert gas which the inside of a furnace is returned to atmospheric pressure with the inert gas supply pipe 3 for an atmospheric-air return as shown in Fig. 1 , and is supplied by these. Moreover, the molds which install the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention in the tail of a fission reactor 1 for the open air entrainment prevention at the time of throat disconnection have also increased in number recently. In such vertical mold reduced pressure vapor growth equipment, while supplying the gas for ingredients to the fission reactor 1 from the ingredient gas supply line 2, in order that ingredient gas may flow backwards by differential pressure, a by-product accumulates on the inert gas supply pipe 2 for an atmospheric-air return which has suspended gaseous supply, and the gas supply line 3 for open air entrainment prevention from the tip of each supply pipe. Moreover, by operation like the preceding clause, the number of the ingredient gases used as the membranous source of a presentation is [ two or more ], and since some which are carrying out piping connected separately in a fission reactor have ingredient gas supply line 2 -- of business, respectively, the outline of the connection situation to a fission reactor is shown in Fig. 2 . That is, ingredient gas supply line 2a and 2b are installed in the tail of a fission reactor for the ingredient gas supply line 2 shown in Fig. 1 as two kinds of ingredient gas A, and an object for B. In addition, since other components in Fig. 2 are the same as the 1st drawing 1 Fig., explanation is omitted. By the way, ingredient gas A carries out back flow diffusion by differential pressure at ingredient gas supply

line 2b which will introduce the ingredient gas B from after if precedence installation of the ingredient gas A when not supplying A and B to a fission reactor 1 as ingredient gas moreover at coincidence using ingredient gas which produces a by-product rapidly also in a low-temperature ambient atmosphere by mixing and the reaction for this piping is carried out from ingredient gas supply line 2a, and it mixes. Therefore, it reacts with the ingredient gas A which will be mixed if ingredient gas B is introduced into ingredient gas supply line 2b afterwards, and a by-product accumulates from the tip of ingredient gas supply line 2b.

Moreover, in the time whose supply interruption time amount of the ingredient gas A and B currently supplied to the fission reactor 1 is not simultaneous, in order that the ingredient gas A which supply is still continuing to supply pipe 2b for ingredient gas B which suspended supply previously may carry out diffusion mixing, the by-product by the reaction with the ingredient gas B which remains to supply pipe 2b accumulates.

In the case where silicon nitride (Silicon) is formed as this ingredient gas by the dichloro silane (it is indicated as  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  below), and ammonia (it is indicated as the following  $\text{NH}_3$ ), although  $\text{NH}_3$  gas is usually preceded and introduced in order to attain stabilization of a film presentation and thickness distribution, after making a fission reactor 1 into a reduced pressure condition,  $\text{NH}_3$  gas carries out diffusion mixing by differential pressure into the supply pipe for  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas as mentioned above. If then,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas begins to be supplied in a fission reactor 1, deposition of silicon nitride will start in the processed semi-conductor substrate 6 fixed to the quartz boat 5 arranged in a fission reactor 1. Although deposition of the silicon nitride film by  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2+\text{NH}_3$  system which is ingredient gas is performed at 700 degrees C - 800 degrees C, if it mixes in an ambient atmosphere whenever [ about 150 degrees C or less low-temperature ], the by-product of an ammonium chloride (Ammonium) will arise. For this reason, when  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas begins to be introduced from a low-temperature supply pipe,  $\text{NH}_3$  gas currently mixed there is contacted and ammonium chloride accumulates. Moreover, while ring main is supplied to the fission reactor 1, said ingredient gas carries out diffusion mixing at the low-temperature gas supply line for an atmospheric-air return and the inert gas supply pipe for open air entrainment prevention which have suspended gas supply, and an ammonium chloride accumulates also here from the tip of each supply pipe as a by-product. Next, although the deposition of a silicon nitride film to a processed semi-conductor substrate is completed by suspending supply of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  at a desired stage,  $\text{NH}_3$  gas continues supply for a while to a fission reactor 1 in order to stabilize the presentation on the front face of a silicon nitride film. Therefore,  $\text{NH}_3$  gas carries out diffusion mixing and an ammonium chloride accumulates within  $\text{SiH}_2\text{-Cl}_2$  gas supply from a tip similarly by contact to residual gas.

Formation of the oxidation silicon film by the tetra-ethoxy silane [it is indicated as four or less Si ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) TEOS] which is the organic system liquid ingredient used well recently is explained. In order to use the liquid ingredient TEOS for the equipment shown in Fig. 1, and to earn the vapor pressure, what was heated and gasified is supplied to a fission reactor through a supply pipe. In this case, in order to prevent the reliquefaction of the TEOS gas in a supply pipe, the supply pipe itself is heated. Thus, the TEOS gas supplied to the fission reactor maintained in the 600-700-degree C ambient atmosphere pyrolyzes, and oxidation silicon, for example, the silicon dioxide film, accumulates on a processed semi-conductor substrate. However, although non-decomposed by-product gas mixes in the gas supply line for an atmospheric-air return and the inert gas supply pipe for open air entrainment prevention which have suspended supply of gas by differential pressure, the TEOS gas and by-product gas which were mixed since it was not heated carry out a reliquefaction, and carry out an adhesion residual as it is. And in contact with the open air involved in when a fission reactor 1 was changed into an atmospheric pressure condition, oxidation silicon deposits hydrolysis from a lifting and a supply pipe tip.

(Object of the Invention)

It is blockaded by the by-product which the supply pipe tip deposited when the count of membrane formation is piled up by such operation. Consequently, it disperses, when the by-product which it becomes impossible to have passed gas and was deposited again passes gas, and it has a bad influence on contamination of a fission reactor, and a processed semi-conductor substrate, and the fall of dependability is brought about.

The relation of the count of membrane formation (axis of abscissa) of the number (axis of ordinate) of particle (Particle) and silicon nitride film adhering to the processed semi-conductor substrate which deposits a silicon nitride film as this example is shown in Fig. 3, and if it becomes \*\* to which the count of membrane formation exceeds 15 times, coating weight will increase. In order to reduce such a bad influence, cleaning of the nozzle (Nozzle) attached at the tip of the gas supply line for an atmospheric-air return, the inert gas supply pipe for open air entrainment prevention, and also an ingredient gas supply line free [ desorption ] according to cleaning (Cleaning) of a fission reactor is also carried out.

However, between periodical cleanings, the aforementioned problem is not solved, but even if it cleans a nozzle etc., gradually, a by-product deposits the gas supply line for an atmospheric-air return with a short distance, the inert gas supply pipe for open air entrainment prevention, and also ingredient gas supply line to a fission reactor, and they are polluted again. By the failure (Miss), like when supplying two gas, the failure of a massflow controller (Mass Flow Controller) or the chemical cylinder (Gas Bonbe) which install in one gas supply network and are not shown in a drawing are not open Even if it has suspended supply of the ingredient gas to a fission reactor, diffusion mixing may be carried out, a by-product may accumulate on the whole ingredient gas supply line to which the ingredient gas currently supplied through a fission reactor has suspended supply, and it may pollute. It is still more so for usually impossible and complicated piping to clean the whole pipe line, such as a gas supply line for an atmospheric-air return, and an inert gas supply pipe for open air entrainment prevention, an ingredient gas supply line. Thus, even if the nozzle of the point of \*\*\*\*\* can wash, it is the actual condition which is being used after the by-product has accumulated, and the piping itself is being regarded as questionable as pollution sources, such as particle to a processed semi-conductor substrate. This invention was accomplished according to such a situation, and aims at offering the conditions which can demonstrate the original function of gas supply line each.

[Elements of the Invention]

(The means for solving a technical problem)

The description of the formation approach of the thin film by the vapor growth concerning this invention is in the point of passing inert gas beforehand to two or more gas supply pipes for a reaction linked to a vapor growth fission reactor.

(Operation)

This invention prevents mixing of ingredient gas by passing inert gas to the introductory schedule and the intact gas supply line in the introductory process of the ingredient gas which serves as a source of a film presentation in vapor growth. Consequently, the by-product generated within the supply pipe is stopped, and the reattachment and contamination of the particle to the processed semi-conductor substrate by scattering of the by-product generated secondarily are also suppressed, and the defect factor generated in a film purification process is mitigated.

(Example)

the processed semi-conductor substrate arranged to vertical mold reduced pressure vapor growth as one example concerning this invention -- ingredient gas  $\text{SiH}_2$  -- the same number is attached to the same components as the Prior-art column although the process in which the silicon nitride film which makes  $\text{Cl}_2$  and  $\text{NH}_3$  the source of a film presentation is made to deposit is explained with reference to Fig. 4. That is, although the fission reactor 1 which arranges two or more processed semi-conductor substrates 6 fixed to the quartz boat 5 is made into a reduced pressure condition and  $\text{NH}_3$  gas is supplied by supply pipe 2c, to the inert gas supply pipe 3 for an atmospheric-air return, or the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention, inert gas, for example, nitrogen gas, is passed for the mixing prevention by diffusion of  $\text{NH}_3$  gas. Similarly, to 2d of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas supply lines, inert gas is passed from the connected inert gas supply pipe 10 for a  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas-supply-line purge (Purge), and mixing of  $\text{NH}_3$  gas is prevented to them. This condition is maintained until deposition of silicon nitride will begin to the processed semi-conductor substrate 6 and it will reach predetermined thickness, if it switches to ingredient gas  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas which introduces later the inert gas which is flowing in 2d of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas supply lines and passes to a fission reactor 1 after an appropriate time. At this time,

to the inert gas supply pipe 3 for an atmospheric-air return, or the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention, in order to prevent diffusion mixing of ingredient gas, predetermined carries out the time amount middle class of the inert gas, and it is continued. Next, in order to finish film generation at a desired stage, a precedence halt of the supply of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas is carried out, but in order to prevent diffusion mixing of  $\text{NH}_3$  gas which it is continuing supplying to a fission reactor 1 further in order to stabilize the presentation on the front face of a silicon nitride film, inert gas is passed to the  $\text{SiH}_3\text{Cl}_2$  gas supply line 3 here again. Furthermore, also in the inert gas supply pipe 3 for an atmospheric-air return, and the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention, it continues as an object for  $\text{NH}_3$  gas mixing prevention, and inert gas is passed.

Thus, by passing inert gas as an object for mixing prevention of  $\text{NH}_3$  gas also in the supply pipe except supplying ingredient gas, deposition of the ammonium chloride produced as a by-product with the conventional technique has been prevented. Therefore, contamination by the reattachment of the particle to the fission reactor 1 and the processed semi-conductor substrate 5 by scattering of a by-product etc. is mitigated. Moreover, when  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{NH}_3$  gas is supplied to the fission reactor, supply to a fission reactor 1 stops by a certain trouble (Trouble), for example, failure of a massflow controller or a chemical cylinder, not being open etc. and one of ingredient gas takes the cure against interlocking (Inter Lock) which passes inert gas from the inert gas supply pipe linked to this supply pipe for ingredient gas, mixing of the gas of another side can be prevented certainly.

The formation approach of using vertical mold reduced pressure vapor growth equipment for the oxidation silicon film which makes ingredient gas TEOS which is an organic liquid ingredient as other examples is explained with reference to Fig. 5. If it is gasified by heating of the TEOS source (Source) tank (Tank) 12 and a fission reactor 1 is supplied through supply pipe 2e, it will pyrolyze and, in oxidation silicon, for example, the silicon dioxide film, deposition will start in the processed semi-conductor substrate 6. At this time, in order to prevent diffusion mixing of the TEOS gas into the inert gas supply pipe 3 for an atmospheric-air return, and the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention, inert gas is passed. Therefore, a by-product does not accumulate in a supply pipe, but contamination of the fission reactor 1 by scattering of a product or the processed semi-conductor substrate 6 is mitigated further. Deposition of the product generated when the oxidation silicon to the processed semi-conductor substrate 6, for example, the deposition process of the silicon dioxide film, was completed, it changed the inside of a fission reactor 1 into an atmospheric pressure condition, and inert gas was passed from the inert gas supply pipe 11 in TEOS gas supply line 2e, open air mixing can be prevented and TEOS gas moreover remains can be suppressed.

Thus, by passing inert gas in a supply pipe for the purpose of the residual of the ingredient gas into a supply pipe, or diffusion mixing prevention of the open air, contamination of the inside of a supply pipe and a fission reactor 1 is prevented, as a result the contamination to the processed semi-conductor substrate 6 can also be prevented. However, if inert gas flows too much mostly, the membrane formation conditions for film generation, such as pressure variation of a fission reactor, will change, and affecting a presentation and property of the generation film is expected. Fig. 6 shows  $\text{N}_2$  flow rate (axis of abscissa) passed as ingredient gas mixing prevention into the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention, and the relation of thickness homogeneity (axis of ordinate) of the silicon nitride film deposited on the processed semi-conductor substrate 6, and thickness homogeneity is getting worse gradually from the hit where  $\text{N}_2$  flow rate exceeds 50 cc/min. Fig. 7 shows the relation between  $\text{N}_2$  flow rate (axis of abscissa) passed as an object for ingredient gas mixing prevention into the inert gas supply pipe 4 for open air entrainment prevention, and the number of particle adhering to the processed semi-conductor substrate 6 on which the silicon nitride film was made to deposit (axis of ordinate).

If the flow rate of  $\text{N}_2$  gas is 10 or more cc/min so that clearly from this drawing, the effectiveness of this invention is seen, and from Fig. 5 and Fig. 6, if the flow rates of  $\text{N}_2$  gas are 10 cc/min thru/or 50 cc/min, effectiveness can be demonstrated, without affecting a presentation and property of the generation film.

Although the example of formation of a silicon nitride film or the oxidation silicon film, for example, the silicon dioxide film, was explained by vertical mold reduced pressure vapor growth as mentioned above, even if it applies this invention to the horizontal-type reduced pressure vapor growth or plasma (Plazma) vapor growth which has arranged the fission reactor horizontally, it writes in addition that the same result is obtained.

[Effect of the Invention]

According to the reduced pressure vapor growth which applied this invention approach, even if it piles up the count of membrane formation, a by-product hardly accumulates within between [ linked to a fission reactor ] gas supply, but the contamination to the processed semi-conductor substrate by scattering of a by-product can be controlled again. Furthermore, it is clear that the direction of this invention approach is stopped for whenever [ increment / in the adhesion particle number to the processed semi-conductor substrate accompanying the increment in the count of membrane formation ] compared with the conventional approach in Fig. 8 in which the particle size (Particle Size particle size) in a processed semi-conductor substrate showed the relation between the number (axis of ordinate) of particle (particle) of 0.3 micrometers or more, and the count of membrane formation (axis of abscissa). Moreover, since a by-product hardly accumulated in the supply pipe connected to a fission reactor, difficulties, such as lock out from a supply pipe tip, were canceled, as a result dependability improved.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

Fig. 1 the sectional view of conventional reduced pressure vapor growth equipment, and Fig. 2 The sectional view near the supply pipe of the reduced pressure vapor growth equipment to which two kinds of ingredient gas supply lines are connected, and Fig. 3 Drawing showing the relation between the count of membrane formation of the silicon nitride film in the conventional reduced pressure vapor growth (axis of abscissa), and the particle number in the processed semi-conductor substrate which the silicon nitride film deposited, and Fig. 4 The sectional view of the reduced pressure vapor growth equipment for silicon nitride film formation which applied this invention approach, and Fig. 5 The sectional view of the reduced pressure vapor growth equipment for oxidation silicon film formation which applied this invention approach, and Fig. 6 The graph which shows N<sub>2</sub> capacity (axis of abscissa) and the thickness homogeneity (axis-of-ordinate %) of a silicon nitride film which were supplied when forming a silicon nitride film by this invention approach using N<sub>2</sub> supply pipe for open air entrainment prevention, and Fig. 7 The graph which shows the relation between N<sub>2</sub> capacity (axis of abscissa) supplied when forming the silicon nitride film in this invention approach using N<sub>2</sub> supply pipe for open air entrainment prevention, and the particle number adhering to a processed semi-conductor substrate, Fig. 8 is a graph which shows the relation between the count of membrane formation of a silicon nitride film (axis of abscissa), and the particle number (axis of ordinate) adhering to a processed semi-conductor substrate as compared with the former and this invention approach.

- 1: Fission reactor,
- 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e: Ingredient gas supply line,
- 3: The inert gas supply pipe for an atmospheric-air return,
- 4: The gas supply line for open air entrainment prevention,
- 5: The board made from a quartz, 6 : processed semi-conductor substrate,
- 7: A heater, 8 : cradle,
- 9: The inert gas supply pipe for NH<sub>2</sub> gas-supply-line purge,
- 10: The inert gas supply pipe for a SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gas-supply-line purge,
- 11: The inert gas supply pipe for a TEOS gas supply line purge,
- 12: Source tank.

[Translation done.]

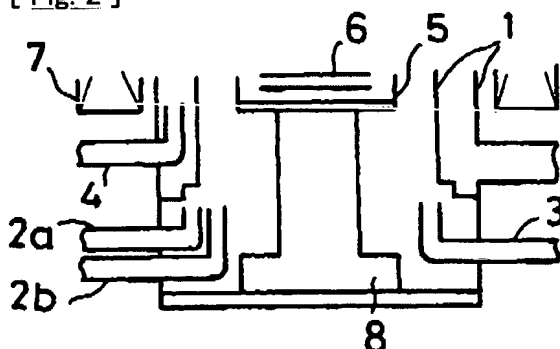
## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

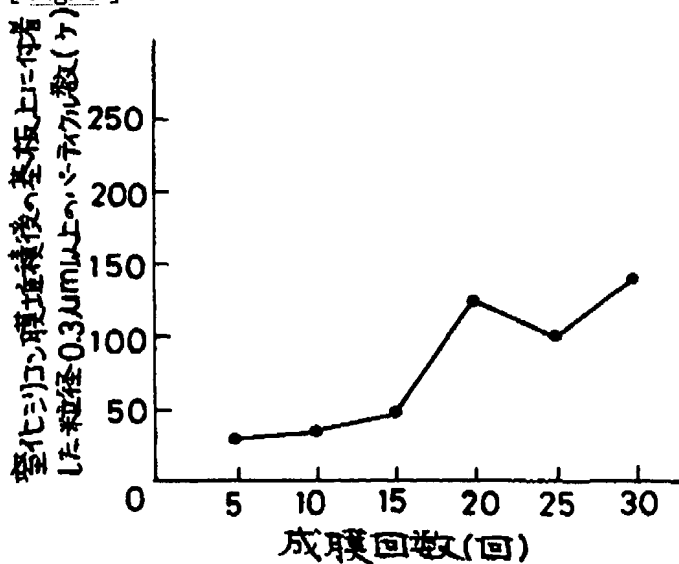
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[ Fig. 2 ]

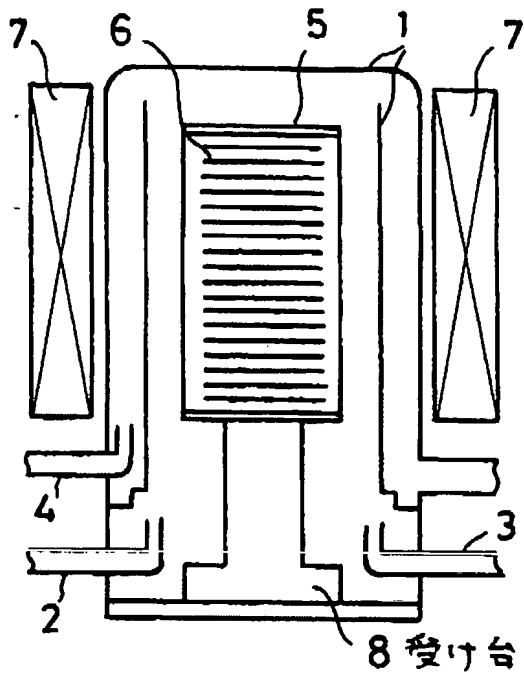


[ Fig. 3 ]

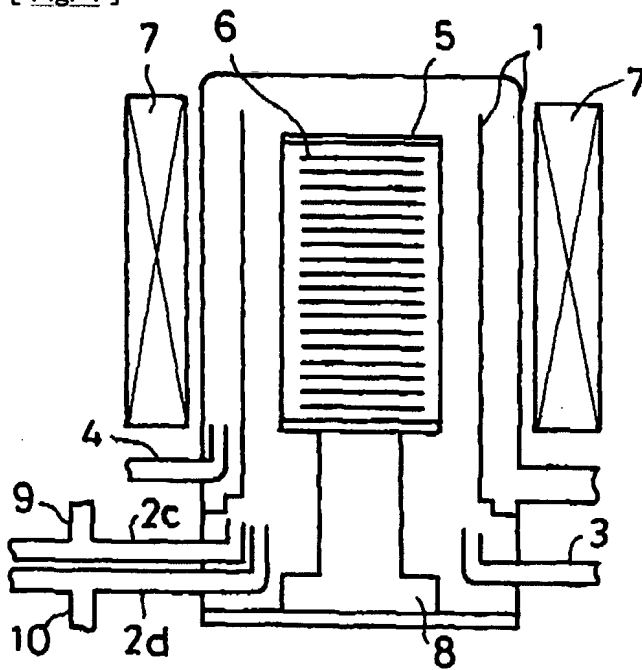


[ Fig. 1 ]

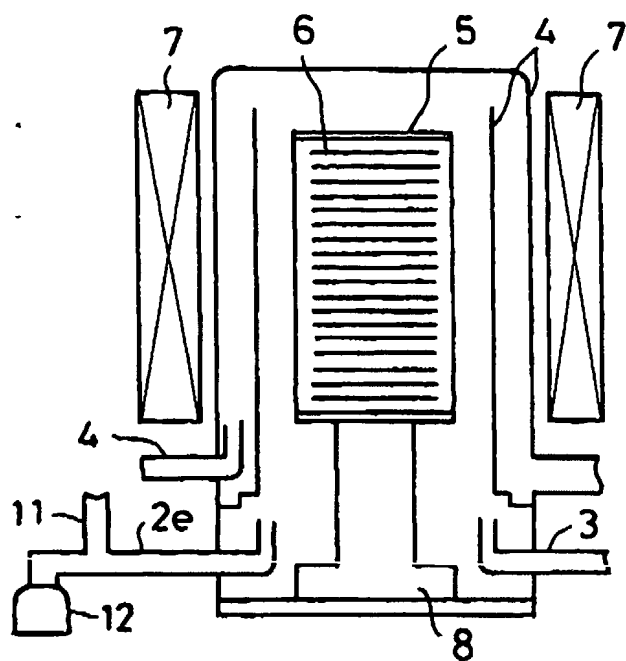




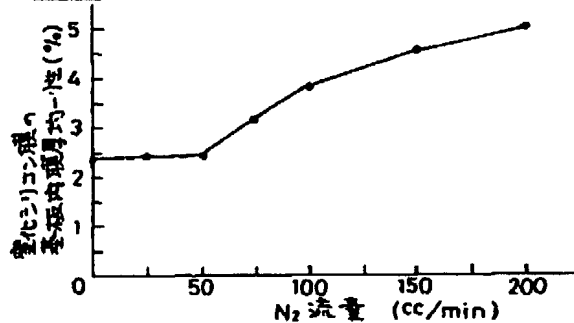
[ Fig. 4 ]



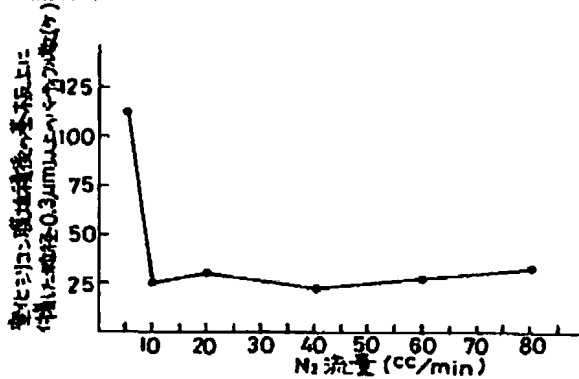
[ Fig. 5 ]



[ Fig. 6 ]

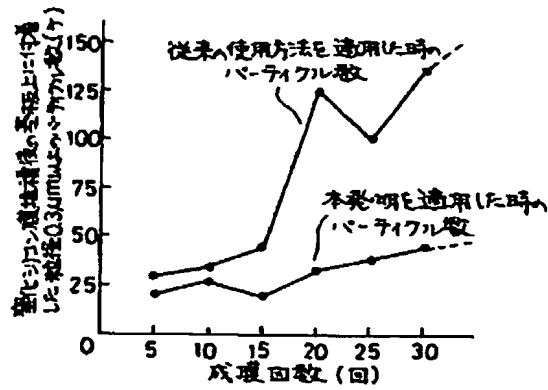


[ Fig. 7 ]



[ Fig. 8 ]

- 1: 反応炉
- 2a-e: 材料ガス供給管
- 3: 大気圧用不活性ガス供給管
- 4: 外気圧防止用ガス供給管
- 5: 石英製ボート
- 6: 積風理半導体基板
- 7: ヒータ
- 8: 受け台
- 9:  $\text{NH}_3$  ガス供給管  
バンプ用不活性ガス供給管
- 10:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス供給管  
バンプ用不活性ガス供給管
- 11: TEOSガス供給管  
バンプ用不活性ガス供給管
- 12: ソースタンク



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2809817号

(45) 発行日 平成10年(1998)10月15日

(24) 登録日 平成10年(1998)7月31日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

H01L 21/316

H01L 21/316

X

21/31

21/31

B

21/318

21/318

B

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平2-125158

(22) 出願日 平成 2 年(1990) 5 月 15 日

(65) 公開番号 特開平4-24921

(43) 公開日 平成 4 年(1992) 1 月 28 日

審査請求日 平成 8 年(1996) 9 月 10 日

(73) 特許権者 999999999

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 東海林 利夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式

会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 宮崎 伸治

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式

会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 見方 裕一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式

会社東芝総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 大胡 典夫

審査官 今井 拓也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相成長法による薄膜の形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化珪素膜を形成するためにジクロルシランガスとアンモニアガス用の反応ガス供給管が夫々バルブを介して接続された反応炉または酸化珪素膜を形成するためにテトラエトキシシランガスの反応ガスの供給管がバルブを介して接続された反応炉において、かつ反応炉に不活性ガス供給管がバルブを介して接続された場合、供給管系全体を閉じ、真空中に排気する場合及び反応ガス供給管から反応ガスを供給する場合を除き常時反応ガス供給管から当該不活性ガスを供給し、かつ不活性ガス供給管には少なくとも薄膜用原料ガスを供給する場合に不活性ガス供給管から不活性ガスを供給することを特徴とする気相成長法による薄膜の形成方法

【請求項 2】 前記形成薄膜が減圧気相成長法であることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜の形成方法

2

【発明の詳細な説明】

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は、気相成長法による薄膜の形成方法に関し特に、減圧下での気相成長に好適するものである。

(従来の技術)

気相成長工程では、反応炉内に配置された被処理半導体基板を所望の温度雰囲気中に保ち、続いて所定の材料気体を供給して薄膜を形成するのが一般的である。ここで、炉体を鉛直即ち垂直方向に配置した縦型減圧気相成長装置の反応部の概略を第 1 図により説明する。縦型反応炉 1 の下部には、材料ガス供給管 2、大気復帰用不活性ガス供給管 3 及び外気巻込み防止用不活性ガス供給管 4 が外部から導入され更に、反応炉 1 には、複数の被処理半導体基板 6 を固定して配置する石英製ポート (Boar

3

t) 5を設置する。石英製ポート5は受台8により反応炉1内支持され更にまた、加熱源としてヒータ (Heater) 7を反応炉1の外周に配置して所定の温度に保持できるように配慮している。

通常反応炉1に所望の膜生成に必要な気体を材料ガス供給管2により供給する過程では、それ以外の反応炉

(図示せず)に接続する供給管は使用されない配管構造となっている。また、第1図に示したように大気復帰用不活性ガス供給管3により炉内を大気圧に復帰させ、これらにより供給する不活性ガスは、前記の目的の他に反応炉1内を不活性気体により置換する役目も果たしている。また、最近では、炉口開放時の外気巻き込み防止のために、反応炉1の尾部に外気巻き込み防止用不活性ガス供給管4を設置する型も多くなっている。このような縦型減圧気相成長装置においては、反応炉1に材料ガス供給管2より材料用ガスを供給している間、気体の供給を停止している大気復帰用不活性ガス供給管2及び外気巻き込み防止用ガス供給管3には、差圧により材料ガスが逆流するために各供給管の先端から副生成物が堆積する。また、前項のような使用方法では、膜の組成源となる材料気体が複数種類であり、夫々用の材料ガス供給管2…が個々に反応炉に接続される配管をしているものもあるので、反応炉への接続状況の概略を第2図に示す。即ち、第1図に示した材料ガス供給管2を例えば二種類の材料ガスA、B用として反応炉の尾部に材料ガス供給管2a、2bを設置している。なお、第2図における他の部品は第1図と同じなので説明を省略する。ところで、この配管には、混合・反応により低温雰囲気でも急激に副生成物を生ずるような材料ガスを用いしかも、材料ガスとしてA及びBを反応炉1へ同時に供給しない場合、例えば材料ガスAを材料ガス供給管2aから先行導入すると、後から材料気体Bを導入する材料ガス供給管2bに差圧により材料ガスAが逆流拡散して混入する。従って、後から材料ガス供給管2bに材料ガスBを導入すると混入している材料ガスAと反応して材料ガス供給管2bの先端から副生成物が堆積する。

また、反応炉1に供給している材料ガスA、Bの供給停止時間が同時でない時では、先に供給を停止した材料ガスB用供給管2bに、未だ供給が続いている材料ガスAが拡散混入するために、供給管2bに残留する材料ガスBとの反応による副生成物が堆積する。

この材料ガスとしてジクロロシラン (以下 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と記載する) とアンモニア (以下 $\text{NH}_3$ と記載する) により窒化シリコン (Silicon) を形成する場合では、反応炉1を減圧状態としてから膜組成と膜厚分布の安定化を図るために $\text{NH}_3$ ガスを先行して導入するのが通常であるが、前記のように $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス用供給管内に差圧により $\text{NH}_3$ ガスが拡散混入する。そこに $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスが反応炉1に供給され始めると反応炉1内に配置する石英ポート5に固定した被処理半導体基板6に窒化珪素の堆積が始ま

4

る。材料ガスである $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ 系による窒化珪素膜の堆積は、 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で行われるが、約 $150^\circ\text{C}$ 以下の低温雰囲気中で混合すると、塩化アンモニウム (Ammonium) の副生成物が生ずる。このため低温の供給管から $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスが導入され始めた時には、そこに混入している $\text{NH}_3$ ガスと接触して塩化アンモンが堆積する。また、両ガスが反応炉1に供給されている間に、ガス供給を停止している低温の大気復帰用ガス供給管や外気巻き込み防止用不活性ガス供給管に前記材料ガスが拡散混入して、ここにも副生物として塩化アンモニウムが各供給管の先端から堆積する。次に所望の時期に $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ の供給を停止することにより被処理半導体基板に対する窒化シリコン膜の堆積が終了するが、 $\text{NH}_3$ ガスは、窒化シリコン膜表面の組成を安定させるために反応炉1にしばらく供給を続ける。従って、 $\text{SiH}_2 - \text{Cl}_2$ ガス供給管内に $\text{NH}_3$ ガスが拡散混入して残留ガスとの接触により同様に先端から塩化アンモニウムが堆積する。

最近良く使用される有機系液体材料であるテトラエトキシシラン [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、以下TEOSと記載する] による酸化珪素膜の形成について説明する。第1図に示した装置に液体材料TEOSを使用するには、その蒸気圧を稼ぐために加熱してガス化したものを供給管を通して反応炉へ供給する。この場合、供給管内におけるTEOSガスの再液化を防止するために供給管自体も加熱する。このようにして $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の雰囲気中に維持した反応炉へ供給されるTEOSガスが熱分解して被処理半導体基板に酸化珪素例えば二酸化珪素膜が堆積する。しかし、ガスの供給を停止している大気復帰用ガス供給管や外気巻き込み防止用不活性ガス供給管には、差圧により未分解の副生ガスが混入するが、加熱されていないために混入したTEOSガス及び副生ガスが再液化してそのまま付着残留する。そして、反応炉1を大気圧状態にした時に巻込んだ外気と接して加水分解を起こし、供給管先端から酸化珪素が堆積する。

(発明が解決しようとする課題)

このような使用方法で成膜回数を重ねると、供給管先端が堆積した副生成物により閉塞される。この結果、ガスが流せなくなったりまた、堆積した副生成物がガスを流す時に飛散して反応炉の汚染及び被処理半導体基板に悪影響を与え信頼性の低下をもたらす。

この一例として窒化珪素膜を堆積する被処理半導体基板に付着したパーティクル (Particle) 数 (縦軸) と窒化珪素膜の成膜回数 (横軸) の関係を第3図に示し、成膜回数が15回を超える頃になると、付着量が増える。この様な悪影響を低減するために反応炉のクリーニング

(Cleaning) に合わせて大気復帰用ガス供給管や外気巻き込み防止用不活性ガス供給管更に材料ガス供給管の先端に脱着自在に取付けるノズル (Nozzle) などのクリーニングも実施している。

しかし、定期的なクリーニングの間には、前記の問題

10

20

30

40

50

5

は解決されずまた、ノズルなどのクリーニングを行っても反応炉までの距離が短い大気復帰用ガス供給管や外気巻込み防止用不活性ガス供給管更に材料ガス供給管は徐々に副生成物が堆積して汚染される。2系統のガスを供給している時、一方のガス供給系統に設置し、図面に示していないマスフローコントローラ (Mass Flow Controller) の故障やガスボンベ (Gas Bonbe) が開いていないなどの操作ミス (Miss) により、反応炉に対する材料ガスの供給を停止していても反応炉を介して供給している材料ガスが供給を停止している材料ガス供給管全体に拡散混入して副生成物が堆積して汚染してしまう時がある。大気復帰用ガス供給管や外気巻込み防止用不活性ガス供給管更に材料ガス供給管などの配管系全体をクリーニングすることは、通常不可能で複雑な配管ではなおさらである。このように配管の先端部のノズルまでは洗浄できても配管そのものは副生成物が堆積した状態で使用しているのが実状であり、被処理半導体基板へのパーティクルなどの汚染源として問題視されつつある。本発明は、このような事情により成されたもので、ガス供給管個々の本来の機能を発揮できる条件を提供することを目的とするものである。

#### 〔発明の構成〕

##### (課題を解決するための手段)

気相成長反応炉に接続する複数の反応用気体供給管に予め不活性気体を流す点に本発明に係わる気相成長法による薄膜の形成方法の特徴がある。

##### (作用)

本発明は、気相成長において膜組成源となる材料ガスの導入過程で導入予定及び未使用のガス供給管に不活性ガスを流しておくことにより材料ガスの混入を防止する。その結果、供給管内で発生していた副生成物を抑え、二次的に発生していた副生成物の飛散による被処理半導体基板へのパーティクルの再付着・汚染をも抑えて、膜精製過程で発生する不良要因を軽減するものである。

##### (実施例)

本発明に係わる一実施例として縦型減圧気相成長法に配置した被処理半導体基板に材料ガス $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_3$ を膜組成源とする酸化珪素膜を堆積させる過程を第4図を参照して説明するが、従来の技術欄と同一の部品には同一の番号を付ける。即ち、石英ポート5に固定した複数の被処理半導体基板6を配置する反応炉1は、減圧状態とし、 $\text{NH}_3$ ガスを供給管2cにより供給するが、大気復帰用不活性ガス供給管3や外気巻込み防止用不活性ガス供給管4には、 $\text{NH}_3$ ガスの拡散による混入防止のために不活性ガス例えば窒素ガスを流しておく。同じく $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管2dには、連結した $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管パージ (Purge) 用不活性ガス供給管10から不活性ガスを流しておいて $\text{NH}_3$ ガスの混入を防止する。しかる後、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管2dを流れている不活性ガスを後から導入する

6

材料ガス $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスに切換えて反応炉1に流すと被処理半導体基板6に酸化珪素の堆積が開始して所定膜厚に達するまでこの状態を維持する。この時、大気復帰用不活性ガス供給管3や外気巻込み防止用不活性ガス供給管4には、材料ガスの拡散混入を防止するために不活性ガスを所定の時間中流し続ける。次に所望の時期に膜生成を終えるために $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスの供給を先行停止するがここでまた、酸化珪素膜表面の組成を安定させるためと更に、反応炉1に供給し続けている $\text{NH}_3$ ガスの拡散混入を防止するために $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管3に不活性ガスを流す。更に、大気復帰用不活性ガス供給管3と外気巻込み防止用不活性ガス供給管4内にも $\text{NH}_3$ ガス混入防止用として継続して不活性ガスを流しておく。

このように材料ガスを供給している以外の供給管内にも $\text{NH}_3$ ガスの混入防止用として不活性ガスを流しておくことにより、従来技術で副生成物として生じた塩化アンモンの堆積が防止できた。従って、副生成物の飛散による反応炉1及び被処理半導体基板5へのパーティクルの再付着などによる汚染が軽減される。また、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_3$ ガスが反応炉に供給されている時、どちらか一方の材料ガスが何らかのトラブル (Trouble) 例えばマスフローコントローラの故障やガスボンベが開いていないなどにより反応炉1への供給が停止した場合、この材料ガス用供給管に接続した不活性ガス供給管から不活性ガスを流すインターロック (Inter Lock) 対策を講ずることにより他方のガスの混入を確実に防止することができる。

他の実施例として有機液体材料であるTEOSを材料ガスとする酸化珪素膜を縦型減圧気相成長装置を利用する形成方法を第5図を参照して説明する。TEOSソース (Source) タンク (Tank) 12の加熱によりガス化されて供給管2eを通して反応炉1に供給されると、熱分解して被処理半導体基板6に酸化珪素例えば二酸化珪素膜が堆積が始まる。この時、大気復帰用不活性ガス供給管3と外気巻込み防止用不活性ガス供給管4内へのTEOSガスの拡散混入を防ぐために不活性ガスを流しておく。そのために供給管内には、副生成物の堆積せず、更に生成物の飛散による反応炉1や被処理半導体基板6の汚染が軽減される。被処理半導体基板6への酸化珪素例えば二酸化珪素膜の堆積過程が終了して反応炉1内を大気圧状態にする場合、TEOSガス供給管2e内に不活性ガス供給管11から不活性ガスを流しておく外気混入を防止でき、しかもTEOSガスが残留した場合に発生する生成物の堆積を抑えることができる。

このようにして供給管内への材料ガスの残留または外気の拡散混入防止を目的として供給管内に不活性ガスを流すことにより供給管内及び反応炉1の汚染を防止し、ひいては被処理半導体基板6への汚染をも防止できる。しかし、不活性ガスが多く流れ過ぎると反応炉の圧力変化などの膜生成のための成膜条件が変わり、生成膜の組

7

成や特性に影響を与えることが予想される。第6図は、外気巻き込み防止用不活性ガス供給管4内への材料ガス混入防止として流した $N_2$ 流量(横軸)と被処理半導体基板6に堆積した窒化珪素膜の膜厚均一性(縦軸)の関係を示しており、 $N_2$ 流量が50cc/minを超えるあたりから膜厚均一性が徐々に悪化している。第7図は、外気巻き込み防止用不活性ガス供給管4内への材料ガス混入防止用として流した $N_2$ 流量(横軸)と窒化珪素膜を堆積させた被処理半導体基板6に付着したパーティクル数(縦軸)の関係を示している。

この図から明らかなように、 $N_2$ ガスの流量が10cc/min以上なら本発明の効果が現れ、第5図と第6図から $N_2$ ガスの流量が10cc/min乃至50cc/minなら生成膜の組成や特性に影響を与えずに効果を発揮できる。

以上のように縦型減圧気相成長法により窒化珪素膜または酸化珪素膜例えば二酸化珪素膜の形成例について説明したが、反応炉を水平に配置した横型減圧気相成長法あるいはプラズマ(Plasma)気相成長法に本発明を適用しても同様な結果が得られることを付記する。

#### 【発明の効果】

本発明方法を適用した減圧気相成長法によれば、成膜回数を重ねても反応炉に接続するガス供給管内に副生成物が殆ど堆積されずまた、副生成物の飛散による被処理半導体基板への汚染が抑制できる。更に、被処理半導体基板におけるパーティクルサイズ(Particle Size粒径)が $0.3\mu m$ 以上のパーティクル(粒子)数(縦軸)と成膜回数(横軸)の関係を示した第8図では、成膜回数の増加に伴う被処理半導体基板への付着粒子数の増加度が従来方法に比べて本発明方法の方が抑えられているのが明らかである。また、反応炉に接続される供給管内に副生成物が殆ど堆積されないために供給管先端からの

8

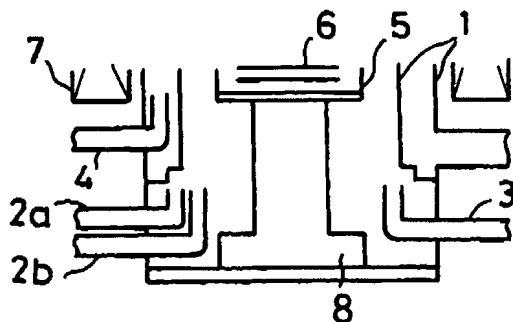
閉塞などの難点が解消され、ひいては信頼性が向上した。

#### 【図面の簡単な説明】

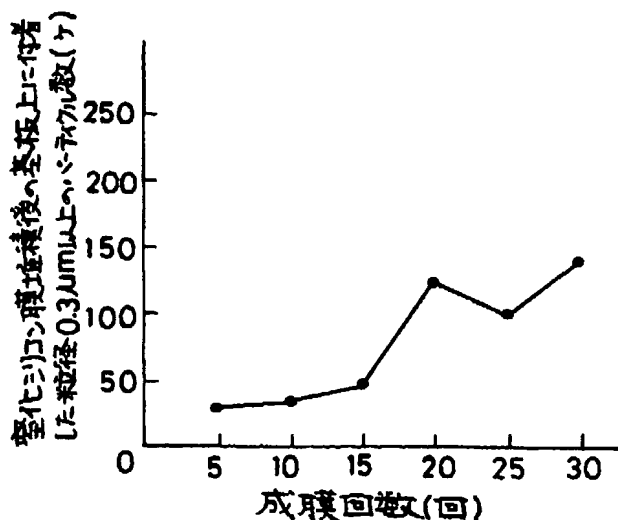
第1図は、従来の減圧気相成長装置の断面図、第2図は、二種類の材料ガス供給管が接続されている減圧気相成長装置の供給管近傍の断面図、第3図は、従来の減圧気相成長法における窒化珪素膜の成膜回数(横軸)と窒化珪素膜が堆積した被処理半導体基板における粒子数の関係を示す図、第4図は、本発明方法を適用した窒化珪素膜形成用減圧気相成長装置の断面図、第5図は、本発明方法を適用した酸化珪素膜形成用減圧気相成長装置の断面図、第6図は、本発明方法により窒化珪素膜を外気巻き込み防止用 $N_2$ 供給管を使用して形成する際に供給した $N_2$ ガス量(横軸)と窒化珪素膜の膜厚均一性(縦軸%)を示すグラフ、第7図は、本発明方法における窒化珪素膜を外気巻き込み防止用 $N_2$ 供給管を使用して形成する際に供給した $N_2$ ガス量(横軸)と被処理半導体基板に付着した粒子数の関係を示すグラフ、第8図は、窒化珪素膜の成膜回数(横軸)と被処理半導体基板に付着した粒子数(縦軸)の関係を従来と本発明方法と比較して示すグラフである。

- 1: 反応炉、
- 2、2a、2b、2c、2d、2e: 材料ガス供給管、
- 3: 大気復帰用不活性ガス供給管、
- 4: 外気巻き込み防止用ガス供給管、
- 5: 石英製ボード、6: 被処理半導体基板、
- 7: ヒータ、8: 受け台、
- 9:  $NH_3$  ガス供給管パージ用不活性ガス供給管、
- 10:  $SiH_4$ 、 $Cl_2$  ガス供給管パージ用不活性ガス供給管、
- 11: TEOSガス供給管パージ用不活性ガス供給管、
- 12: ソースタンク。

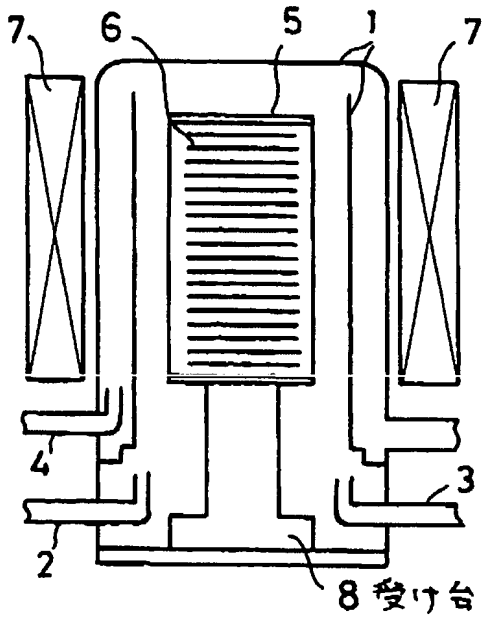
【第2図】



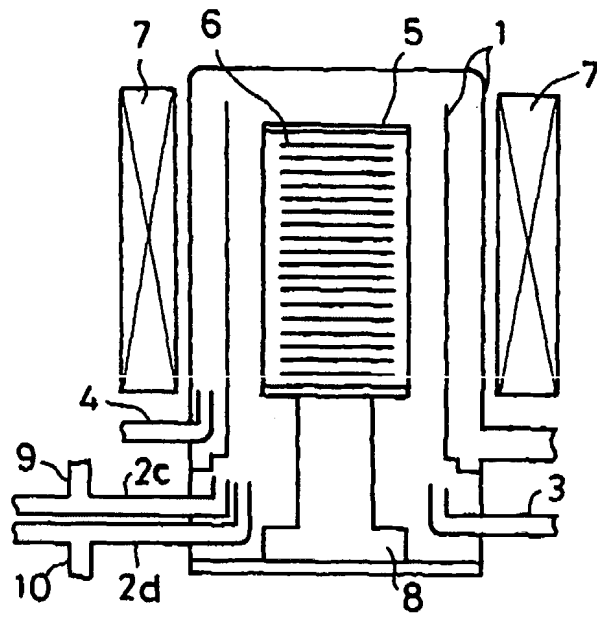
【第3図】



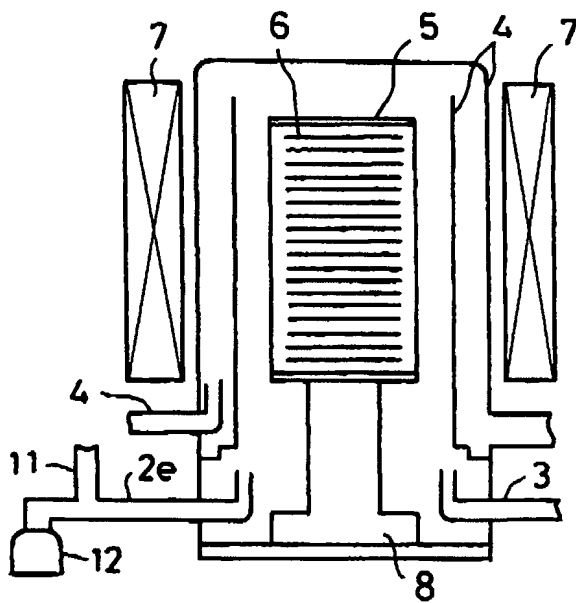
【第1図】



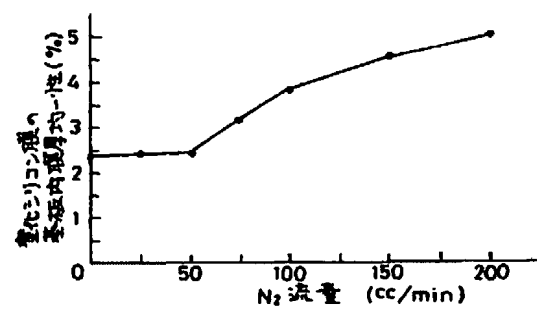
【第4図】



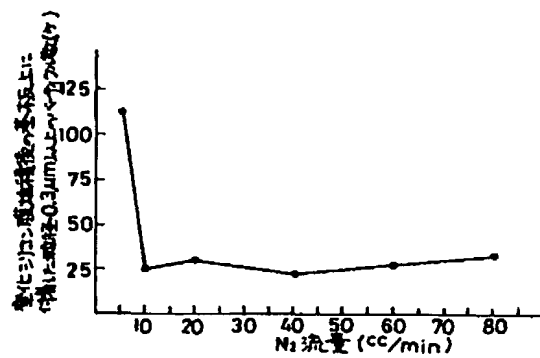
【第5図】



【第6図】



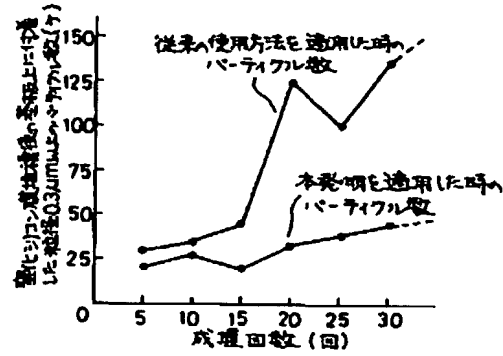
【第7図】





【第 8 図】

- 1: 反応炉
- 2a-e: 材料ガス供給管
- 3: 大気圧下で不活性ガス供給管
- 4: 外気圧下で防上層ガス供給管
- 5: 石英製ホルダ
- 6: 被処理半導体基板
- 7: ヒータ
- 8: 受け台
- 9:  $\text{NH}_3$  ガス供給管  
バッチ用不活性ガス供給管
- 10:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス供給管  
バッチ用不活性ガス供給管
- 11: TEOS ガス供給管  
バッチ用不活性ガス供給管
- 12: ソースタンク



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 2-1124 (J P, A)  
特開 昭 63-148643 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.°, DB 名)

H01L 21/316

H01L 21/318

H01L 21/31